BEITRÄGE ZUR KENNTNISS

DER

NITRODERIVATE

DER ISOPHTALSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG i. B.

VON

STANLEY WYNDHAM

aus LONDON.

FREIBURG i. B.

DRUCK DER FR. WAGNER'SCHEN BUCHDRUCKEREI.

1887.

BEITRÄGE ZUR KENNTNISS

DER

NITRODERIVATE

DER ISOPHTALSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG i. B.

VON

STANLEY WYNDHAM

aus LONDON.

FREIBURG i. B.

DRUCK DER FR. WAGNER'SCHEN BUCHDRUCKEREI.

1887.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0129

SEINEM LIEBEN VATER

IN DANKBARKEIT UND VEREHRUNG

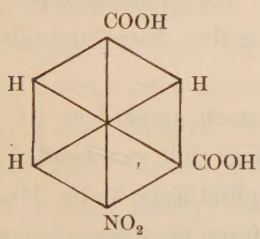
GEWIDMET

VOM

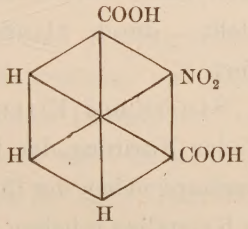
VERFASSER.

Während von der vom Benzol sich ableitenden Monocarbonsäure, der gewöhnlichen Benzoësäure, eine sehr grosse Anzahl von substituirten Verbindungen bekannt ist, hat man die Substitutionsprodukte der drei entsprechenden Dicarbonsäuren, der Orthophtalsäure (der gewöhnlichen Phtalsäure), der Terephtalsäure und der Isophtalsäure noch verhältnissmässig wenig untersucht.

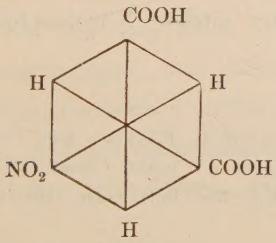
Für die Mononitroderivate der Isophtalsäure sind nach der Theorie drei Isomere möglich:



(4) Nitroisophtalsäure,



(2) Nitroisophtalsäure,



(5) Nitroisophtalsäure.

In der (4) Nitroisophtalsäure steht die Nitrogruppe zu einer Carboxylgruppe in Ortho-, zur andern in Para-Stellung, in der (2) Nitroisophtalsäure steht sie zu beiden Carboxylgruppen in der Orthostellung und in der (5) Nitroisophtalsäure steht die Nitrogruppe zu beiden Carboxylgruppen in der Metastellung.

Von diesen drei Säuren ist bis jetzt nur die letztere bekannt. Dieselbe wurde zuerst von Henry E. Storrs und R. Fittig[1]) durch Erhitzen von Isophtalsäure mit rauchender Salpetersäure dargestellt (Blättchen, Schmp. 249° C.) und später von B. Beyer,[2]) der die Salze und mehrere Derivate derselben genau beschreibt, näher untersucht. Nach diesen hat noch E. Wroblewsky[3]) mitgetheilt, dass Nitroxylol 1. 3. 5, Schmp. 67° C., aus Nitroxylidin, durch Elimination der Amidogruppe dargestellt, durch Oxydation dieselbe Nitroisophtalsäure liefert.

Storrs und Fittig geben noch ausserdem an, dass bei der Nitrirung der Isophtalsäure mit rauchender Salpetersäure neben der (5) Nitroisophtalsäure kleine Mengen von Krystallen erhalten werden, deren niedererer Schmelzpunkt und deren abweichendes Aussehen auf eine isomere resp. auf eine höher nitrirte Nitroisophtalsäure schliessen lassen.

---

[1]) H. E. Storrs und R. Fittig, Ann. Chem. Pham. 145. 1.

[2]) B. Beyer, Journal f. prakt. Chemie 33. 465.

[3]) Wroblewsky, Ber. Berl. chem. Ges. 13. 2397.

Der Frage nach den Nitroderivaten der Isophtalsäure etwas näher zu treten, habe ich auf Veranlassung des Herrn Professor Claus verschiedene Versuche angestellt: zunächst um von diesen von Storrs und Fittig in kleinen Mengen erhaltenen Verbindungen grössere Quantitäten darzustellen und dieselben näher zu untersuchen.

Bei allen Versuchen im offenen Gefäss, die ich unten näher beschreiben werde, gelangte ich immer nur zu der einen bekannten (5) Nitroisophtalsäure, und es war mir bei den Reactionen nicht möglich, noch ein anderes Produkt zu constatiren.

Dagegen erhielt ich beim Nitriren im zugeschmolzenen Rohre unter Druck eine Dinitrosäure, und neben dieser kleine Mengen eines von dieser Dinitrosäure verschiedenen Produktes, welches jedoch nicht weiter untersucht werden konnte, da es in zu geringen Quantitäten erhalten wurde.

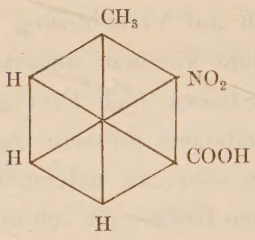
Um nun noch eine isomere Mononitroisophtalsäure zu bekommen, bin ich von Nitro-m-Xylol (1. 3. 4, [1]) Sdp. 235° C.) ausgegangen und habe dieses oxydirt. Bei diesen Oxydationsversuchen erhielt ich je nach den Oxydationsmitteln erst mit Salpetersäure (sp. G. 1,10) im eingeschlossenen Rohre unter Druck eine der entsprechen-

[1]) $CH_3 = 1$; $CH_3 = 3$; $NO_2 = 4$.

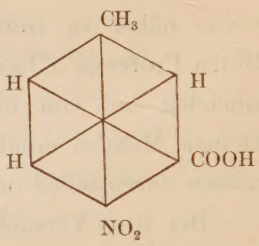
den Nitrotoluylsäuren, und mit Kaliumpermanganat die entsprechende Nitroisophtalsäure.

Die vier möglichen isomeren Mononitroderivate der Metatoluylsäuren sind sämmtlich dargestellt worden:

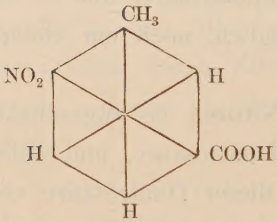
I.



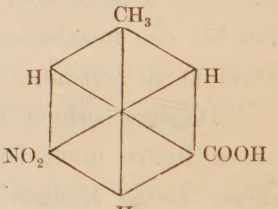
II.



III.



IV.



Nr. I (Schmp. 219° C.) und Nr. II (Schmp. 182° C.) sind dargestellt von Jacobsen[1]): Dieselben entstehen nebeneinander beim Nitriren von Metatoluylsäure mit rauchender Salpetersäure.

Nr. III (Schmp. 211° C.) wurde von Kreussler[2]) durch Behandeln von Nitroxylol mit doppeltchromsaurem Kali und Schwefelsäure dargestellt. Und schliesslich ist

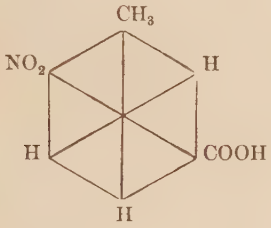
---

[1]) Jacobsen, Ber. Berl. chem. Ges. 146. 2353.

[2]) Kreussler, Ztschr. f. Chem., vgl. Jacobsen a. a. O. 1866. 370.

Nr. IV (Schmp. 167° C.) von A. Thöl[1]) durch Oxydation von (1. 3. 5) Nitroxylol (aus Nitroxylidin, durch Elimination der NH_2-Gruppe) mit Kaliumpermanganat in Eisessiglösung.

Die von mir erhaltene Nitrotoluylsäure stimmt im Schmelzpunkt mit der von Kreussler dargestellten Säure überein, sie entspricht also der Structur:



Und es bestätigt sich bei ihrer Entstehung also die Oxydationsregel, dass eine der Nitrogruppe gegenüber in Parastellung sich befindende Methylgruppe zuerst oxydirt wird. Da die Angaben über diese Säuren ziemlich dürftig sind, so habe ich dieselbe näher untersucht und eine Anzahl ihrer Salze dargestellt.

---

[1]) A. Thöl, Ber. Berl. chem. Ges. 18. 359.

Darstellung der Isophtalsäure.

Zur Darstellung der Isophtalsäure wurden nach der Vorschrift von Claus und Burstert Portionen von je 20 gr. Metaxylol (Sdp. 137 °C.) mit der zur Bildung von Isophtalsäure sich als nöthig berechnenden Menge Kaliumpermanganat in einem geräumigen Kolben mit 3—4 Liter Wasser am Rückflusskühler auf dem freien Feuer erhitzt. Nach einigen Stunden stösst die Flüssigkeit durch den abgeschiedenen Braunstein derart, dass man sie vom Feuer wegnehmen und auf dem Wasserbade weiter erhitzen muss. Nach 8—10 Stunden ist die Flüssigkeit klar; es wird nun 20 Minuten Dampf eingeleitet, vom abgeschiedenen Braunstein abfiltrirt und mit Salzsäure die Isophtalsäure ausgefällt. Das Verfahren verläuft glatt und liefert befriedigende Resultate.

Versuche zur Nitrirung der Isophtalsäure.

Versuch I. Es wurde nach Angabe von Storrs und Fittig[1]) ein Theil Isophtalsäure mit der zehnfachen

[1]) Henry E. Storrs und R. Fittig a. a. O.

Menge rauchender Salpetersäure erhitzt, bis eine in Wasser gegossene Probe keinen Niederschlag mehr abschied. Die Lösung wurde auf dem Wasserbade zur Trockene verdunstet, der Rückstand mit Wasser wieder aufgenommen, mit kohlensaurem Baryt in das Bariumsalz übergeführt und dieses in drei Fractionen krystallisirt. Von jeder dieser 3 Fractionen wurde mit Salzsäure die Säure für sich abgeschieden und aus Wasser mehrmals umkrystallisirt. Es zeigte jede den Schmelzpunkt 249° C. und die übrigen von ihren Entdeckern angegebenen Eigenschaften von der (5) Mononitroisophtalsäure.

Versuch 2. Rauchende Salpetersäure ist in der Kälte fast ohne Einwirkung auf die Isophtalsäure; um die Einwirkung zu verschärfen, wurde ein Theil der Isophtalsäure mit dem zehnfachen Gewicht einer Mischung aus gleichen Theilen rauchender Salpetersäure und conc. Schwefelsäure versetzt: Jedoch war nach einigen Wochen die Isophtalsäure noch unangegriffen.

Versuch 3. Die Mischung von Versuch 2 wurde in einem mit Kühler versehenen Kolben 6—8 Stunden auf offener Flamme erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Inhalt des Kolbens in Wasser gegossen, aus welchem nach einiger Zeit glänzende Blättchen auskrystallisirten; diese gut ausgewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisirt, zeigten den Schmelzpunkt 249° C. (uncorr.)

und die übrigen charakteristischen Eigenschaften der (5) Mononitroisophtalsäure.

Um aber eine etwa doch gebildete isomere Nitrosäure nicht zu übersehen, wurde die übrige Lösung, nachdem dieselbe zur Verjagung der überschüssigen Salpetersäure mit Wasser einige Male eingeengt war, mit kohlensaurem Baryt in das Bariumsalz übergeführt und dieses in drei Fractionen krystallisirt. Von jeder derselben wurde mit Salzsäure die Säure abgeschieden und aus heissem Wasser für sich umkrystallisirt. Es zeigte jede den Schmelzpunkt 249° C.

Versuch 4. Es wurde ein Theil Isophtalsäure mit dem 30fachen Gewicht einer Mischung aus einem Theil rauchender Salpetersäure und zwei Theilen rauchender Schwefelsäure 12 Stunden lang auf offener Flamme erhitzt, wobei jedoch die Flüssigkeit so stark stiess, dass dieselbe durch einige hineingeworfene Platinstücke kaum zu mässigen war. Das Resultat war dasselbe wie von Versuch 3.

Versuch 5. Isophtalsäure mit rauchender Salpetersäure in Glasröhren eingeschmolzen und im Explosionsofen auf 180° C. erhitzt, lieferte eine Dinitroisophtalsäure.

Dinitroisophtälsäure.

$$C_6H_2\left\{\begin{matrix}(NO_2)_2\\(COOH)_2\end{matrix}\right. + 5H_2O.$$

Durch Nitriren von Isophtalsäure mit rauchender Salpetersäure im Rohr erhalten.

Es wurden mehrere Röhren mit je 4 gr. Isophtalsäure und der fünffachen Menge rauchender Salpetersäure beschickt, 6 Stunden auf 150° — 180° C. im Explosionsofen erhitzt. Nachdem die Röhren erkaltet waren hatten sich in denselben kleine Nadeln, die zu warzenförmigen, kugeligen Aggregaten vereinigt waren, abgesetzt. Beim Oeffnen der Röhren war ein sehr starker Druck zu bemerken; dieselben wurden entleert und der Inhalt zur Vertreibung der überschüssigen Salpetersäure mit Wasser auf dem Wasserbade mehrmals eingedampft: Aus der heissen wässrigen Lösung schieden sich beim Erkalten weisse, warzenförmige Aggregate ab, die aus concentrisch gruppirten Nadeln bestehen.

Die Säure schmilzt bei 215° C. (uncorr.), ist in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem Wasser, Alkohol und Aether löslich und krystallisirt aus der wässrigen Lösung mit 5 Molekülen Krystallwasser, von denen beim Trocknen unter dem Exsiccator über Schwefelsäure $2^1/_2$ Mol. fortgehen. Aus der Mutterlauge krystallisiren

eine kleine Menge lange Nadeln, die ungefähr 20° C. höher schmelzen wie die Dinitrosäure.

Bestimmung des Krystallwassers in der unter dem Exsiccator über Schwefelsäure getrockneten Säure.

1,5755 gr. Substanz verloren 0,226 gr. H_2O = 14,3%.
0,523 gr. „ „ 0,078 gr. H_2O = 14,8%.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
$2^1/_2$ H_2O:	14,8%	14,3%	14,8%.

Bestimmung des Krystallwassers in der abgepressten Säure durch Trocknen bei 130° C.

1,5755 gr. Substanz verloren 0,406 gr. H_2O = 25,7%.

	Berechnet:	Gefunden:
5 H_2O:	26,0%	25,7%.

Stickstoffbestimmung.

Zur Stickstoffbestimmung wurde die Substanz mit Kupferoxyd bei vorgelegter frisch reducirter Kupferspirale im Kohlensäurestrom geglüht.

0,2485 gr. Substanz lieferten 24,6 ccm N.

Das Gewicht des erhaltenen Stickstoffs wird in Grammen ausgedrückt nach der Formel:

$$G: \frac{V\ (h—w}{760\ (1 + 0{,}00367\ +)} \cdot 0{,}00125.$$

G = das zu findende Gewicht in Grammen.
V = das beobachtete Volumen = 24,6 mm.

h = die Barometerhöhe = 734 mm.

w = die Spannung des Wasserdampfes bei der Temp. t^0 = 21,5° C.

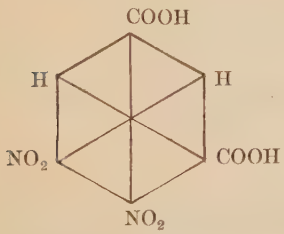
Setzt man diese Werthe in obige Gleichung ein, so berechnet sich G = 0,026 gr. N, entsprechend 10,82 % N.

Bei einer zweiten Stickstoffbestimmung lieferten 0,1865 gr. Substanz bei einem Druck von 735 mm und einer Temperatur von 13° C.:

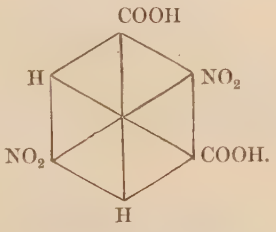
18,2″ N = 0,206 gr. N = 11,04 % N.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
N 10,94 %	10,82 %	11,04 %

Was die Structur dieser Dinitroisophtalsäure anbetrifft, so hat man für dieselbe, da sie offenbar aus der (5) Nitroisophtalsäure entsteht, die Wahl nur zwischen den beiden folgenden Formeln:



und



Welche derselben als die richtige oder auch nur als die wahrscheinlichere anzunehmen ist, darüber lässt sich im Augenblick nichts sagen.

Salze der Dinitroisophtalsäure.

Dinitroisophtalsaures Natrium:

$$C_6H_2 \begin{cases} (NO_2)_2 \\ (COONa)_2 \end{cases} + 2\,H_2O.$$

Dieses Salz wurde erhalten durch genaues Neutralisiren der in heissem Wasser gelösten freien Säure mit kohlensaurem Natrium, hierbei färbte sich die Lösung dunkelroth. Wegen seiner grossen Löslichkeit in Wasser ist es daraus in deutlichen Krystallen kaum zu gewinnen. Es enthält 2 Molekül Wasser.

Krystallwasser-Bestimmung.

0,1595 gr. Subst. gaben beim Trocknen bei 120° — 130° C. bis zur Gewichtsconstanz einen Verlust von 0,016 gr. H_2O, entsprechend 10,6 % H_2O.

Natrium-Bestimmung.

0,1435 gr. trockene Subst. wurden durch vorsichtiges Zersetzen des Salzes mit einigen Tropfen conc. Schwefelsäure im Tiegel bestimmt.

Die Erhitzung muss sehr vorsichtig geschehen, weil sonst plötzlich Verpuffung eintritt.

0,1435 gr. Substanz lieferten:

0,067 gr. Na_2SO_4 = 0,0217 gr. Na = 15,12 % Na.

	Berechnet:	Gefunden:
2 H_2O =	10,6 %	10,6 %
Na =	15,33 %	15,12 %.

Dinitroisophtalsaures Kalium:

$$C_6H_2 \begin{cases} (NO_2)_2 \\ (COO\,K)_2 \end{cases} + 2\,H_2O.$$

Auf gleiche Weise wie das Natriumsalz erhalten, krystallisirt nur in Krystallkrusten. Es enthält 2 Moleküle Wasser.

Krystallwasser-Bestimmung.

0,3205 gr. Substanz verloren beim Trocknen auf 120° C.:

0,031 gr. H_2O, entsprechend 9,6 % H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
2 H_2O:	9,7 %	9,6 %.

Dinitroisophtalsaures Barium:

$$C_6H_2 \begin{cases} (NO_2)_2 \\ (COO)_2\,Ba \end{cases} + 7\,H_2O$$

wurde erhalten durch Versetzen der heissen, wässrigen Lösung der freien Säure mit kohlensaurem Baryt bis zur

neutralen Reaktion. Nachdem die Kohlensäureentwicklung nachgelassen hatte, wurde der überschüssige kohlensaure Baryt abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade etwas eingeengt. Aus der Lösung krystallisirte nach einiger Zeit das Salz in röthlich-violetten zu Büscheln vereinigten Prismen aus. Das Salz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem Wasser leichter löslich.

Krystallwasser-Bestimmung.

0,1355 gr. Substanz verloren beim Trocknen auf 120°—130° C.:

0,034 gr. H_2O, entsprechend 24,54 % H_2O.

Barium-Bestimmung.

0,2795 gr. trockene Substanz gaben beim Abglühen im Tiegel mit conc. Schwefelsäure:

0,166 gr. $BaSO_4$ = 0,0976 gr. Ba = 34,9 %.

		Berechnet:	Gefunden:
$7\,H_2O$	=	24,36 %	24,54 %
Ba	=	35,0 %	34,9 %.

Dinitroisophtalsaures Calcium:

$$C_6H_2\begin{cases}(NO_2)_2\\(COO)_2\,Ca\end{cases} + 4\,H_2O.$$

Auf gleiche Weise wie das Barytsalz erhalten: Es krystallisirt aus der wässerigen Lösung in kleinen rundlichen Körnchen von undeutlicher krystallographischer

Ausbildung und röthlich-gelber Farbe. Das Salz ist etwas leichter löslich als das Bariumsalz.

Krystallwasser-Bestimmung.

0,254 gr. Substanz verloren beim Trocknen auf 120° — 130° C.:

0,0505 gr. H_2O, entsprechend 19,8 % H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
4 H_2O =	19,6 %	19,8 %.

Dinitroisophtalsaures Magnesium:

$$C_6 H_2 \begin{cases} (NO_2)_2 \\ (COO)_2 Mg \end{cases} + 4 H_2O,$$

wurde in entsprechender Weise mit kohlensaurem Magnesium, wie das Barium- und Calcium-Salz, dargestellt.

Es krystallisirt aus der ziemlich concentrirten wässerigen Lösung in kurzen weissen Nadeln.

Krystallwasser-Bestimmung.

0,262 gr. Substanz verloren beim Trocknen auf 120° — 130° C.:

0,055 gr. H_2O, entsprechend 20,9 % H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
4 H_2O =	20,5 %	20,9 %.

Dinitroisophtalsaures Blei:

$$C_6H_2 \begin{cases} (NO_2)_2 \\ (COO)_2 Pb, \end{cases}$$

scheidet sich beim Vermischen der heissen, wässerigen Lösung des neutralen Natriumsalzes mit essigsaurem Blei als weisser körniger Niederschlag aus. Das unter dem Exsiccator über Schwefelsäure getrocknete Salz ist wasserfrei.

Dinitroisophtalsaures Silber:

$$C_6H_2 \begin{cases} (NO_2)_2 \\ (COO\,Ag)_2, \end{cases}$$

scheidet sich beim Versetzen der heissen, wässerigen Lösung des neutralen Natriumsalzes mit salpetersaurem Silber als weisser, voluminöser Niederschlag ab, der im Wasser unlöslich ist. Das Salz färbt sich am Lichte dunkelviolett. Unter dem Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet ist dasselbe wasserfrei.

Verbrennung.

Die Substanz wurde im Sauerstoffstrom bei vorgelegter frisch reducirter Kupferspirale mit Kupferoxyd verbrannt. Die Verbrennung ist mit grosser Vorsicht derart auszuführen, dass die Substanz mit viel grobem Kupferoxyd gemischt wird: Trotzdem darf nur äusserst langsam mit der Verbrennung der Substanz vorgeschritten

werden, da sich dieselbe leicht unter plötzlicher Verpuffung zersetzt.

0,2935 gr. Substanz lieferten:

0,221 gr. CO_2 = 0,06 gr. C = 20,4 % C,
0,0392 gr. H_2O = 0,0033 gr. H = 1,1 % H.

	Berechnet:	Gefunden:
C =	20,4 %	20,4 %
H =	0,4 %	1,1 %.

Diamidoisophtalsäure:

$$C_6H_2\begin{cases}(NH_2)_2\\(COOH)_2\end{cases} + 1\,1/2\,H_2O.$$

Einige Gramm Dinitroisophtalsäure wurden mit Zinn und Salzsäure (conc.) vorsichtig erwärmt: Sehr bald tritt eine sehr heftige Reaction ein, und die Flüssigkeit schäumt sehr stark auf. Schon nach einigen Augenblicken ist die Reaction vorüber. Die klare, vom Zinn abgegossene Lösung wird auf dem Wasserbad eingedampft, der Rückstand in Wasser wieder aufgenommen, das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, die abfiltrirte Lösung mit Soda neutralisirt und mit Essigsäure versetzt. Nach einiger Zeit scheiden sich Krystalle von Diamidoisophtalsäure ab. Aus Wasser umkrystallisirt bilden sie braune Blättchen, deren Schmelzpunkt über 300° C. liegt.

Die wässerige Lösung zeigt ein ähnliches Verhalten

wie die der von Henry E. Storrs und R. Fittig dargestellten Monoamidoisophtalsäure, insofern sie sehr leicht Veranlassung zu einer kräftigen Schimmelpilzwucherung giebt und ausserdem leicht zu einer schwarzen, theerigen Masse verschmiert.

Krystallwasser-Bestimmung.

0,565 gr. Substanz verloren beim Trocknen auf 120° C. bis zur Gewichtsconstanz:

0,07 gr. H_2O, entsprechend 12,3%.

Verbrennung.

Die Verbrennung wurde mit Kupferoxyd bei vorgelegter frisch reducirter Kupferspirale ausgeführt.

0,615 gr. entwässerte Substanz lieferten:

1,1 gr. CO_2 = 0,3 gr. C = 48,78% C.

0,2492 gr. H_2O = 0,026 gr. H = 4,22% H.

		Berechnet:	Gefunden:
C	=	48,97%	48,78%
H	=	4,08%	4,22%

Die Formel:

$$C_6H_2\begin{cases}NH_2)_2\\NO_2H)_2\end{cases} + 1\frac{1}{2}H_2O$$

verlangt:	gefunden:
12,1% H_2O.	12,3% H_2O.

Einwirkung von Brom auf (5) Nitroisophtalsäure.

Es wurden mehrere starke Glasröhren, die je 2 gr. (5) Nitroisophtalsäure mit einem Ueberschuss von Brom enthielten, eingeschmolzen und in verschiedenen Versuchen im Explosionsofen einige Stunden auf 150°, 200° und 250° C. erhitzt. Nachdem die Röhren erkaltet waren, hatten sich in denselben strahlenförmig angeordnete Prismen abgeschieden. Diese Krystalle wurden gesammelt und durch öfteres Umkrystallisiren von anhängendem Brom befreit. Auf Brom geprüft, nachdem sie vorher zur Zerstörung der organischen Substanz mit Aetzkalk geglüht waren, gaben sie keine Bromreaction. Durch mehrere Schmelzpunktbestimmungen wurde ihr Schmelzpunkt auf 249° C. (uncorr.) festgestellt. Aus dem flüssigen Theil der Röhren wurden durch Eindampfen ebenfalls Krystalle gewonnen, die nicht bromhaltig waren und auch bei 249° C. schmolzen, also ebenfalls unveränderte (5) Nitroisophtalsäure repräsentirten.

Erst durch einige Stunden anhaltendes Erhitzen über 300° C., wobei mehrere Röhren platzten, war

eine Reaktion erzielt. Nach dem Erkalten war beim Oeffnen der Röhren ein sehr starker Druck zu bemerken. Der Inhalt der Röhren wurde zur Vertreibung des Broms auf dem Wasserbade eingedampft und die ausgeschiedenen Krystalle aus heissem Wasser umkrystallisirt. Beim Erkalten schieden sich kleine weisse Nadeln ab.

Bei der qualitativen Prüfung auf Stickstoff durch Erhitzen einer kleinen Menge des Körpers mit Natrium, Ausziehen des Rückstandes mit Wasser, Kochen des Filtrats mit Eisenoxydulsalz und schwaches Ansäuern erhielt man beim Zusatze von wenig Eisenoxydsalz auch nach längerem Stehenlassen keinen Niederschlag von Berlinerblau, wodurch die Abwesenheit von Stickstoff nachgewiesen ist.

Durch Analysen wurde festgestellt, dass eine Dibromisophtalsäure vorliegt: Die Nitrogruppe ist also durch das Brom verdrängt worden.

Die Nadeln der so erhaltenen Dibromisophtalsäure sind in kaltem Wasser unlöslich, sehr schwer löslich in heissem Wasser, etwas leichter löslich in Alkohol und Aether, schmelzen bei 155° C. (uncorr.) und sublimiren ebenfalls wieder zu kleinen weissen Nadeln von demselben Schmelzpunkt.

Dibromisophtalsaures Calcium:

$$C_6H_2 \begin{cases} Br_2 \\ (COO)_2\,Ca. \end{cases}$$

Erhalten durch Kochen der heissen, wässerigen Lösung der freien Säure mit kohlensaurem Kalk. Krystallisirt in kleinen weissen Nadeln, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind.

Das unter dem Exsiccator über Schwefelsäure getrocknete Salz ist wasserfrei.

Calcium-Bestimmung.

0,2265 gr. Substanz lieferten beim Abglühen im Tiegel mit conc. Schwefelsäure:

0,0815 gr. $CaSO_4$, entsprechend 0,0239 gr. Ca = 10,55 %.

0,1715 gr. Substanz lieferten:

0,0645 gr. $CaSO_4$, entsprechend 0,0189 gr. Ca = 11,07 %.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
Ca =	11,04 %	10,55 %	11,07 %.

Brom-Bestimmung.

0,1025 gr. Substanz lieferten durch Abglühen mit Aetzkalk, Lösen desselben in verdünnter, chlorfreier Salpetersäure und Fällen des erhaltenen Filtrats mit Silbernitrat:

0,107 gr. AgBr, entsprechend 0,045 gr. Br = 44,39 %.

	Berechnet:	Gefunden:
Br =	44,19 %	44,39 %.

Dibromisophtalsaures Silber:

$$C_6H_2 \begin{cases} Br_2 \\ (COO\,Ag)_2. \end{cases}$$

Dieses Salz scheidet sich beim Versetzen der heissen, wässerigen Lösung des neutralen Natriumsalzes mit salpetersaurem Silber als weisser, voluminöser Niederschlag ab, der in Wasser unlöslich ist. Das Salz färbt sich am Lichte bald braun: Unter dem Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet ist dasselbe wasserfrei.

Verbrennung.

Die Substanz wurde im Sauerstoffstrom bei vorgelegter reducirter Silberspirale mit Kupferoxyd verbrannt. Das Salz zeigt ein ähnliches Verhalten wie das Silbersalz der Nitrophtalsäure (Marignac) und der Phtalsäure (F. Lossen), indem es beim starken Erhitzen sich aufbläht und verpufft.

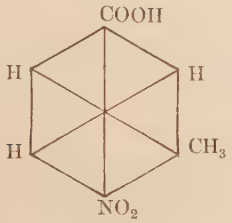
0,2375 gr. Substanz lieferten:

0,156 gr. CO_2 = 0,0425 gr. C = 17,89 % C,

0,0215 gr. H_2O = 0,0023 gr. H = 0,97 % H.

	Berechnet:	Gefunden:
C =	17,84 %	17,89 %
H =	0,74 %	0,97 %

(4) Nitro-m-Toluylsäure. [1])



(p-Nitro-m-Methylbenzoësäure.)

$$C_6H_3 . \overset{4.}{NO_2} . \overset{3.}{CH_3} . \overset{1.}{COOH}.$$

Diese Säure wurde durch Oxydation von Nitro-m-Xylol (Sdp. 238° C.) mit Salpetersäure (sp. Gew. 1,18) im eingeschlossenen Rohre dargestellt.

Zu dem Zweck wurden mehrere starke Glasröhren mit je 1 gr. Nitro-m-Xylol mit der zehnfachen Menge Salpetersäure (sp. Gew. 1,10) im Explosionsofen 3—4 Stunden lang auf 120° — 130° C. erhitzt. Nach dem Erkalten hatten sich in der Flüssigkeit lange, feine Nadeln abgeschieden und beim Oeffnen der Röhren war ein sehr starker Druck vorhanden. Der Inhalt der Röhren wurde zur Vertreibung der überschüssigen Salpetersäure mit Wasser mehrmals auf dem Wasserbade eingedampft.

Aus der heissen, wässerigen Lösung krystallisirten beim Erkalten kleine feine Nadeln, die zu einem

[1]) vide pag. 7—9.

dichten Filz zusammengelagert waren. Dieselben sind in kaltem Wasser ziemlich leicht, in heissem Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich. Sie schmelzen bei 212° C. (uncorr.) und sublimiren leicht in kleinen, schwachgelb gefärbten Nadeln, die ebenfalls bei 212° C. schmelzen. Aus der wässerigen Lösung krystallisiren sie mit einem $^1/_2$ Mol. Krystallwasser.

Krystallwasser-Bestimmung.

0,3295 gr. Substanz verloren beim Trocknen auf 120° bis 130° C. bis zur Gewichtsconstanz:

0,015 gr. H_2O, entsprechend 4,4%.

	Berechnet:	Gefunden:
$^1/_2 H_2O$	4,7%	4,4%.

Verbrennung.

Dieselbe wurde im Sauerstoffstrom mit Kupferoxyd bei vorgelegter, frisch reducirter Kupferspirale ausgeführt.

0,1205 gr. entwässerter Substanz lieferten:

0,232 gr. CO_2 = 0,0633 gr. C = 52,5% C,
0,047 gr. H_2O = 0,0052 gr. H = 4,3% H.

0,1715 gr. Substanz lieferten:

0,33 gr. CO_2 = 0,09 gr. C = 52,4% C,
0,063 gr. H_2O = 0,007 gr. H = 4,0% H.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C =	53,0%	52,5%	52,4%
H =	3,8%	4,3%	4,0%.

Die Salze sind in Wasser sehr leicht löslich und besitzen eine schwach gelbe bis orange Farbe.

Salze der (4) Nitro-m-Toluylsäure.

(4) Nitro-m-toluylsaures Natrium:

$$C_6H_3\begin{cases}NO_2\\CH_3\\COONa\end{cases} + 1\ H_2O.$$

Erhalten durch genaues Neutralisiren der in heissem Wasser gelösten freien Säure mit kohlensaurem Natrium, krystallisirt das Salz aus der concentrirten Lösung in kleinen, hellgelben, sternförmig gruppirten Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser.

Krystallwasser-Bestimmung.

0,183 gr. Substanz verloren beim Trocknen auf 120° bis 130° C. bis zur Gewichtsconstanz:

0,0145 gr. H_2O, entsprechend 7,92 %.

Natrium-Bestimmung.

0,1685 gr. trockene Substanz lieferten nach vorsichtigem Zersetzen im Tiegel mit conc. Schwefelsäure:

0,06 gr. Na_2SO_4, entsprechend 0,0194 gr. Na
= 10,9 % Na.

		Berechnet:	Gefunden:
1 H_2O	=	8,1 %	7,9 %
Na	=	11,3 %	10,9 %.

(4) Nitro-m-toluylsaures Kalium:

$$C_6H_3\begin{cases} NO_2 \\ CH_3 \\ COOK \end{cases} + 2\,H_2O.$$

Auf gleiche Weise wie das Natriumsalz erhalten, ist es wegen seiner grossen Löslichkeit in Wasser daraus in deutlichen Krystallen kaum zu gewinnen: Es enthält 2 Mol. Wasser.

Krystallwasser-Bestimmung.

0,278 gr. Substanz gaben beim Trocknen bei 120° bis 130° C. einen Verlust von:

0,039 gr. H_2O, entsprechend 14,0 % H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
$2\,H_2O$	= 14,1 %	14,0 %.

---

(4) Nitro-m-toluylsaures Barium:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_3\begin{cases} NO_2 \\ CH_3 \\ COO \end{cases} \end{matrix}\right\}_2 Ba + 1\tfrac{1}{2}H_2O.$$

Erhalten durch Kochen der wässerigen Lösung der freien Säure mit überschüssigem kohlensaurem Baryt, krystallisirt das Salz aus der concentrirten wässerigen

Lösung in kleinen gelb-orangen Körnchen von undeutlicher krystallographischer Ausbildung.

Krystallwasser-Bestimmung.

0,241 gr. Substanz verloren beim Trocknen auf 120° bis 130° C. bis zur Gewichtsconstanz:

0,0125 gr. H_2O, entsprechend 5,18%.

	Berechnet:	Gefunden:
$1^1/_2\ H_2O$ =	5,15%	5,18%.

---

(4) Nitro-m-toluylsaures Calcium:

$$\left\{ C_6H_3 \left\{ \begin{matrix} NO_2 \\ CH_3 \\ COO \end{matrix} \right\} \right\}_2 Ca + 1\,H_2O.$$

Analog dem Bariumsalz dargestellt. Es krystallisirt aus der concentrirten wässerigen Lösung in schönen orange gefärbten Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser.

Krystallwasser-Bestimmung.

0,1625 gr. Substanz verloren beim Trocknen auf 120° bis 130° C. bis zur Gewichtsconstanz:

0,0075 gr. H_2O, entsprechend 4,6%.

Calcium-Bestimmung:

0,135 gr. trockene Substanz lieferten beim vorsichtigen Abglühen im Tiegel mit conc. Schwefelsäure:

0,045 gr. $CaSO_4$, entsprechend 0,013 gr. Ca
= 9,7 % Ca.

	Berechnet:	Gefunden:
1 H_2O	= 4,2 %	4,6 %
Ca	= 10,0 %	9,7 %.

---

(4) Nitro-m-toluylsaures Magnesium:

$$\left\{ C_6H_3 \begin{cases} NO_2 \\ CH_3 \\ COO \end{cases} \right\}_2 Mg + 4H_2O.$$

Auf dieselbe Weise wie das Barium- und Calciumsalz dargestellt, krystallisirt das Salz aus der concentrirten wässerigen Lösung in kleinen hell-gelben Nadeln mit 4 Mol. Krystallwasser.

Krystallwasser-Bestimmung.

0,209 gr. Substanz verloren beim Trocknen auf 120° bis 130° C. bis zur Gewichtsconstanz:
0,0325 gr. H_2O, entsprechend 15,5 %.

Magnesium-Bestimmung.

0,26 gr. trockene Substanz lieferten beim vorsichtigen Abglühen im Tiegel mit conc. Schwefelsäure:
0,075 gr $MgSO_4$, entsprechend 0,015 gr. Mg
= 5,76 % Mg.

		Berechnet:	Gefunden:
$4\,H_2O$	=	15,7 %	15,5 %
Mg	=	6,1 %	5,76 %.

---

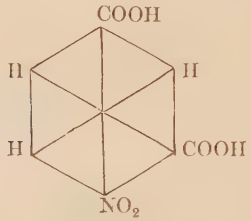
(4) Nitro-m-toluylsaures Silber:

$$C_6H_3\begin{cases}NO_2\\CH_3\\COO\,Ag.\end{cases}$$

Scheidet sich beim Versetzen der heissen, wässerigen Lösung des neutralen Natriumsalzes als weisser, voluminöser Niederschlag ab, der in Wasser unlöslich ist. Das Salz färbt sich am Lichte bald grau; unter dem Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet ist dasselbe wasserfrei.

---

(4) Nitroisophtalsäure:



$$C_6H_3 . \underset{4}{NO_2} . \underset{1\ .\ 3}{(COOH)_2} + 3\ H_2O.$$

Durch Oxydation von Nitro-m-Xylol:

$$C_6H_3 . \underset{4}{NO_2}\ \underset{1.3}{(CH_3)_2}$$ (Sdp. 238° C.)

mit Kaliumpermanganat in wässeriger Lösung.

5 gr. Nitro-m-Xylol wurde mit der zur Bildung von Nitroisophtalsäure als nöthig berechneten Menge Kaliumpermanganat in wässeriger Lösung am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt: Nach 18 bis 20 Stunden war die Flüssigkeit farblos geworden.

Es wurde nun eine Zeit lang Dampf eingeleitet, vom abgeschiedenen Braunstein abfiltrirt, auf dem Wasserbade die Flüssigkeit eingeengt und die freie Säure mit Salzsäure ausgefällt.

Dieselbe ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, sehr leicht löst sie sich in heissem Wasser, Alkohol und Aether und krystallisirt aus Wasser in kleinen weissen

Nadeln, welche 3 Mol. Krystallwasser enthalten und bei 246° bis 247° C. (uncorr.). schmelzen.

Krystallwasser-Bestimmung.

0,811 gr. Subst. verloren beim Trocknen auf 130° C.
0,161 gr. H_2O, entsprechend 20,4%.

	Berechnet:	Gefunden:
$3\,H_2O$ =	20,3%	20,4%

Verbrennung:

0,333 gr. trockene Substanz lieferten:
0,554 gr. CO_2 = 0,151 gr. C = 45,64%,
0,0785 gr. H_2O = 0,0087 gr. H = 2,61%.

	Berechnet:	Gefunden:
C =	45,49%	45,64%
H =	2,37%	2,61%.

Salze der (4) Nitroisophtalsäure.

(4) Nitroisophtalsaures Natrium:

$$C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COONa)_2.\end{cases}$$

Krystallisirt aus seiner concentrirten wässerigen Lösung in schönen, schwach gelb gefärbten, zolllangen, dünnen Prismen.

Krystallwasser-Bestimmung.

0,2615 gr. Substanz verloren beim Trocknen auf 120° C. bis zur Gewichtsconstanz:

0,0015 gr. H_2O = 0,5%.

Dieser Verlust, der nur 0,5 % entspricht, wird wohl noch anhängender Feuchtigkeit zuzuschreiben sein, so dass die Krystalle als wasserfrei anzusprechen sind.

(4) Nitroisophtalsaures Kalium:

$$C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COOK)_2\end{cases} + 1\,H_2O.$$

Auf gleiche Weise wie das Natriumsalz erhalten. ist das Salz in Wasser sehr leicht löslich und konnte nur in Krystallkrusten erhalten werden. Es enthält 1 Mol. Wasser.

Krystallwasser-Bestimmung.

0,5145 gr. Substanz verloren beim Trocknen auf 120° C.:

0,029 gr. H_2O, entsprechend 5,6 % H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
$1\,H_2O$ =	5,9 %	5,6 %.

(4) Nitroisophtalsaures Barium:

$$C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COO)_2\,Ba\end{cases} + 4\,H_2O.$$

Zur Darstellung dieses Salzes wurde in die heisse wässerige Lösung der Säure kohlensaurer Baryt im Ueberschuss eingetragen und bis zur neutralen Reaction erhitzt, der Ueberschuss an kohlensaurem Baryt abfiltrirt

und das Filtrat auf dem Wasserbade etwas eingeengt. Beim Erkalten scheidet sich aus der Lösung das Barytsalz in kleinen, schwach gelb gefärbten Nadeln mit 4 Mol. Krystallwasser ab.

Krystallwasser-Bestimmung.

0,1055 gr. Substanz verloren beim Trocknen auf 130° C.:

0,0185 gr. H_2O, entsprechend 17,5%.

	Berechnet:	Gefunden:
$4\,H_2O$ =	17,2%	17,5%.

---

(4) Nitroisophtalsaures Calcium:

$$C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COO)_2Ca\end{cases} + {}^1/_2\,H_2O.$$

Auf gleiche Weise wie das Barytsalz erhalten, krystallisirt das Salz aus der concentrirten wässerigen Lösung in weissen kleinen Nadeln mit $^1/_2$ Mol. Krystallwasser.

Krystallwasser-Bestimmung.

0,222 gr. Substanz verloren beim Trocknen auf 130° C.:

0,0075 gr. H_2O = 3,3%.

Calcium-Bestimmung.

0,20 gr. trockene Substanz lieferten bei vorsichtigem Abglühen im Tiegel mit conc. Schwefelsäure:

0,109 gr. $CaSO_4$, entsprechend 0,032 gr. Ca = 16,0% Ca.

	Berechnet:	Gefunden:
$^1/_2\ H_2O$	= 3,4 %	3,3 %
Ca	= 16,0 %	16,0 %.

---

(4) Nitroisophtalsaures Magnesium:

$$C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COO_2)_2\,Mg\end{cases} + 6\ H_2O.$$

Krystallisirt in kurzen dicken, schwach gelb gefärbten Prismen mit 6 Mol. Krystallwasser. Das Salz ist etwas schwerer löslich als das Calciumsalz.

Krystallwasser-Bestimmung.

0,2815 gr. Substanz verloren beim Trocknen auf 130° C.:

0,0875 gr. H_2O = 31,09 %.

	Berechnet:	Cefunden:
$6\ H_2O$	= 31,6 %	30,09 %.

---

(4) Nitroisophtalsaures Blei:

$$C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COO)_2\,Bb.\end{cases}$$

Scheidet sich beim Vermischen der heissen wässerigen Lösung des neutralen Natriumsalzes mit essigsaurem Blei als weisser körniger Niederschlag aus. Das

unter dem Exsiccator über Schwefelsäure getrocknete Salz ist wasserfrei.

---

(4) Nitroisophtalsaures Silber:

$$C_6H_3 \left\{ \begin{matrix} NO_2 \\ (COO\,Ag)_2 \end{matrix} \right. + 7^1/_2\,H_2O.$$

Wurde erhalten durch Versetzen der wässerigen Lösung des neutralen Natriumsalzes mit salpetersaurem Silber.

Das Salz scheidet sich erst aus der ziemlich concentrirten wässerigen Lösung in weissen, perlmutterglänzenden, lichtbeständigen Krystallen, welche $7^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthalten, aus.

Eine Verbrennung des trockenen Salzes, die mit grosser Vorsicht ausgeführt werden musste, weil die Substanz bei zu schneller Temperaturerhöhung sich unter plötzlicher Verpuffung zersetzt, ergab folgende Resultate:

Verbrennung.

0,16 gr. entwässerter Substanz lieferten bei der Verbrennung:

0,131 gr CO_2 = 0,0357 gr. C = 22,3 % C,
0,015 gr. H_2O = 0,0016 gr. H = 1,0 % H.

Krystallwasser-Bestimmung:

0,3715 gr. Substanz verloren beim Trocknen auf 130° C.:

0,09 gr. H_2O = 24,2 %.

0,117 gr. Substanz verloren:

$$0{,}0283 \text{ gr. } H_2O = 24{,}1\,\%.$$

Für $C_6H_3 \left\{ \begin{matrix} NO_2 \\ (COOAg)_2 \end{matrix} \right.$:

		Berechnet:	Gefunden:
C	=	22,5 %	22,3 %
H	=	0,7 %	1,0 %.

Für $C_6H_3 \left\{ \begin{matrix} NN_2 \\ (COOAg)_2 \end{matrix} \right. + 7\frac{1}{2} H_2O$:

		Berechnet:	Gefunden:	
			I.	II.
$7\frac{1}{2} H_2O$	=	24,1 %	24,2 %	24,1 %

Zusammenstellung der Resultate.

I. Beim Nitriren der Isophtalsäure im offenen Gefäss entsteht ausschliesslich (5) Mononitroisophtalsäure.

II. Beim Nitriren der Isophtalsäure im Rohr unter Druck entsteht eine Dinitroisophtalsäure

III. (5) Mononitroisophtalsäure mit Brom im Rohr auf 300° C erhitzt, liefert unter Elimination der Nitro-Gruppe eine Dibromisophtalsäure.

IV. Bei der Oxydation von Nitro-m-Xylol (1. 3. 4, Sdp. 238° C.) mit Salpetersäure (sp. Gew. 1,10) im eingeschlossenen Rohre unter Druck entsteht (4) Nitrometatoluylsäure.

V. Bei der Oxydation von Nitro-m-Xylol mit Kaliumpermanganat entsteht (4) Nitroisophtalsäure.

Vorstehende Arbeit wurde im Freiburger Universitätslaboratorium unter Leitung des Herrn Professor Dr. Ad. Claus ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. Ad. Claus, sowie Herrn Professor Dr. Willgerodt und Herrn Privatdocent Dr. C. Elbs für die mir bei meinen Untersuchungen in liebenswürdigster Weise zu Theil gewordene Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., im Juli 1887.

Stanley Wyndham.